

JP 2-19129

FLUORINE-CONTAINING POLYMER AND FLUORINE-CONTAINING POLYMER COMPOSITION**Patent number:** JP62260807**Also published as:****Publication date:** 1987-11-13

US4831085 (A1)

Inventor: OKABE JUN; NARAKI AKIHIRO; ABE MASATOSHI;
TATSU HARUMI

DE3715210 (A1)

Applicant: NIPPON MEKTRON KK**Classification:****- international:** C08F214/18; C08K5/14; C08F214/00; C08K5/00;
(IPC1-7): C08F214/18; C08F214/20; C08F214/22;
C08F214/24; C08F214/26; C08F214/28; C08F216/14**- european:** C08F214/18F2; C08K5/14**Application number:** JP19860104551 19860507**Priority number(s):** JP19860104551 19860507**Report a data error here****Abstract of JP62260807**

PURPOSE: To obtain the title polymer which can give a crosslinked fluorine-containing polymer excellent in properties such as elongation, tensile strength and compression set and can be obtained in good efficiency by a simplified process. **CONSTITUTION:** At most 5mol% bromine-containing fluorinated vinyl ether (A) such as 3-bromoperfluoropropyl perfluorovinyl ether or 2-bromoperfluoropropyl perfluorovinyl ether is copolymerized with a 2-8C fluorine-containing monomer copolymerizable with component A (e.g., tetrafluoroethylene) and, optionally, at most 1mol% (based on component B) fluorine-containing diene monomer (C) (e.g., perfluoro-1,3-butadiene) at -30-150 deg.C and a pressure of 1-100kg/cm² in the presence of a polymerization initiator such as an organic peroxide in a polymerization solvent have a low chain transferactivity, such as perfluoro(1,2-dicumylcyclobutane).

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

⑪ 特許公報 (B2) 平2-19129

⑫ Int. Cl. 5

C 08 F 214/22
214/16
214/18
214/26
216/14

識別記号

MKM
MKT
MKK
MKQ
MKZ

庁内整理番号

7602-4 J
7602-4 J
7602-4 J
7602-4 J
6904-4 J

⑬⑭ 公告 平成2年(1990)4月27日

発明の数 1 (全10頁)

⑮ 発明の名称 含フッ素重合体の製造方法

⑯ 特願 昭61-104551

⑯ 公開 昭62-260807 (JP-A)

⑯ 出願 昭61(1986)5月7日

⑯ 昭62(1987)11月13日

⑰ 発明者 岡部 純 茨城県北茨城市中郷町下桜井974

⑰ 発明者 楠木 章浩 茨城県北茨城市磯原町豊田30

⑰ 発明者 安部 賢敏 茨城県北茨城市磯原町豊田30

⑰ 発明者 達春美 茨城県日立市弁天町3-8-4

⑯ 出願人 日本メクトロン株式会社 東京都港区芝大門1丁目12番15号

⑯ 代理人 弁理士 吉田俊夫 外1名

審査官 伏見 隆夫

⑮ 参考文献 特開 昭62-36407 (JP, A) 欧州特許73069 (EP, A)

1

2

⑯ 特許請求の範囲

- 1 (1) フッ化ビニリデンと、
- (2) 炭素数2~8のバーフルオロアルキレンと、
- (3) 炭素数1~3のバーフルオロアルキル基を有するバーフルオロアルキルバーフルオロビニルエーテルとを共重合させて架橋構造形成可能な共重合体を製造するに際し、
上記(1)~(3)のモノマー成分と共に、
- (4) 3-ブロモバーフルオロプロビルバーフルオロビニルエーテルまたは2-ブロモバーフルオロプロビルバーフルオロビニルエーテルを、共重合体中における該プロモバーフルオロプロビルバーフルオロビニルエーテルから生ずる単位が、得られる共重合体中に0.01~5モル%の量で存在するように共重合させることを特徴とする含フッ素重合体の製造方法。

発明の詳細な説明

発明の技術分野

本発明は含フッ素重合体の製造方法に関する。

発明の技術的背景ならびにその問題点

フッ素ゴムは、通常のゴム組成物と比較して、耐熱性、耐溶剤性あるいは耐薬品性に優れてお

り、この特性を利用してたとえばホース、チューブ、シール材などに用いられている。このようなフッ素ゴムは、含フッ素重合体を有機過酸化物により加硫硬化して得られることが多い。

ところで有機過酸化物で加硫硬化しうる含フッ素重合体としては、一般的に、Br(臭素)含有モノマーを含フッ素モノマーと共に重合して、主鎖中にBr原子を導入させたものが知られており、この含フッ素重合体は主鎖中に導入されたBr原子をラジカル的に脱離・付加させて三次元架橋構造とすることが通常行なわれてきた。

たとえば特公昭54-1585号公報には、(1)3%以下の臭素含有オレフィンと(2)炭素数2~7を有するフッ素含有モノマーとを共重合させてなり、少なくとも0.05重量%以上の臭素を共重合体中に含む、含フッ素重合体が開示されている。また、特公昭53-4115号公報には、(1)3モル%以下の4-ブロモ-3,3,4,4-テトラフルオロブテン-1またはブロモトリフルオロエチレンと、(2)テトラフルオロエチレンおよびC_{1~5}のアルキル基を含有するバーフルオロアルキルバーフルオロビニルエーテルとを共重合させてなり、少なくとも

0.05重量%の臭素を共重合体中に含む含フッ素重合体が開示されている。さらに、特開昭60-195113号公報には、 $ROCX=CYZ$ (X, Y, Zのうち1つもしくは2つは臭素またはヨウ素であり、残りは水素、フッ素または塩素である)で表わされるモノマーを共重合させてなる含フッ素重合体が開示されている。

ところが上記公報に開示されている含フッ素重合体は、有機過酸化物に対して活性を有する臭素原子がいずれも含フッ素重合体の主鎖あるいは極めて剛直な側鎖に導入されているため、架橋された含フッ素重合体は、圧縮永久歪、伸び、引張強度、100%モジュラスなどの物性面で満足いく値を示すものは得られないという問題点があつた。

また、特開昭60-195113号公報に開示された $ROCX=CYZ$ で示されるモノマーは、その合成に数多くの工程が必要であり手間がかかるという問題点もあつた。

一方、米国特許明細書第3351619号明細書には、ヨウ化フルオロアルキル含有ビニルエーテルを重合させてなる含フッ素重合体が開示され、また同第3306879号明細書には、2-ブロモエチルビニルエーテルまたは2-ヨードエチルビニルエーテルを共重合させてなる含フッ素重合体が開示されている。ところがヨード原子を含む含フッ素重合体は光安定性に劣り、またフッ素原子を含有しないブロモエチルビニルエーテルなどの炭化水素ビニルエーテルは耐熱性、共重合体に劣るという問題点があつた。

本発明者らは、上記のような従来技術に伴なう問題点を解決すべく鋭意研究したところ、有機過酸化物に対して活性を有する臭素原子が主鎖あるいは極めて剛直な側鎖ではなく、柔軟性を有する側鎖に導入された含フッ素重合体は、有機過酸化物によって架橋した場合に、伸び、引張強度、圧縮永久歪などの物性面で極めて優れた特性を有するものが得られることを見出して本発明を完成するに至つた。

発明の目的

本発明は、上記のような従来技術に伴なう問題点を解決しようとするものであつて、有機過酸化物によって架橋した場合に、伸び、引張強度、圧縮永久歪などの物性面で極めて優れた架橋フッ素重合体を与えることができ、しかも共重合性の良

好なモノマーを用いているため製造工程の簡素化を図りうるような含フッ素重合体の製造方法を提供することを目的としている。

発明の概要

- 5 本発明に係る含フッ素重合体の製造方法は、
 (1) フッ化ビニリデンと、
 (2) 炭素数2~8のパーカルオロアルキレンと、
 (3) 炭素数1~3のパーカルオロアルキル基を有するパーカルオロアルキルパーカルオロビニルエーテルとを共重合させて架橋構造形成可能な共重合体を製造するに際し、
 上記(1)~(3)のモノマー成分と共に、
 (4) 3-ブロモパーカルオロプロピルパーカルオロビニルエーテル(3-BPVE)または2-ブロモパーカルオロプロピルパーカルオロビニルエーテル(2-BPVE)を、共重合体中における該ブロモパーカルオロプロピルパーカルオロビニルエーテルから生ずる単位が共重合体中に0.01~5モル%の量で存在するように共重合させることを特徴としている。

本発明により得られる含フッ素重合体は、有機過酸化物によって架橋すると、伸び、引張強度、圧縮永久歪などの物性面で極めて優れた架橋フッ素重合体が得られる。また本発明に係る含フッ素重合体の製造方法では、共重合性の良好なモノマーを用いているため、製造工程の効率化および簡素化を図ることができる。

発明の具体的説明

以下本発明に係る含フッ素重合体の製造方法について説明する。

本発明に係る含フッ素重合体の製造方法では、
 (1) フッ化ビニリデンと、
 (2) 炭素数2~8のパーカルオロアルキレンと、
 (3) 炭素数1~3のパーカルオロアルキル基を有するパーカルオロアルキルパーカルオロビニルエーテルとを共重合させて架橋構造形成可能な共重合体を製造するに際し、
 上記(1)~(3)のモノマー成分と共に、

- 40 (4) 3-ブロモパーカルオロプロピルパーカルオロビニルエーテル(3-BPVE)または2-ブロモパーカルオロプロピルパーカルオロビニルエーテル(2-BPVE)を、共重合体中における該ブロモパーカルオロプロピルパーカルオロビニルエーテルとを、3-ブロモパーカルオロ

プロピルバーフルオロビニルエーテルまたは2-ブロモバーフルオロプロピルバーフルオロビニルエーテルから生ずる単位が得られる共重合体中に0.01～5モル%の量で存在するように共重合させている。

本発明では、ビニルエーテルとして、3-ブロモバーフルオロプロピルバーフルオロビニルエーテルを用いることが、得られる含フッ素重合体は優れた伸び、引張強度、圧縮永久歪など諸特性を有するため好ましい。

上記のパーフルオロアルキレン(2)としては、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロパンなどの、臭素を含むパーフルオロプロピルバーフルオロビニルエーテル(4)と共重合可能な炭素数2～8のパーフルオロアルキレンが挙げられる。

また、炭素数1～3のパーフルオロアルキル基を有するパーフルオロアルキルバーフルオロビニルエーテル(3)としては、パーフルオロメチルバーフルオロビニルエーテル、パーフルオロエチルバーフルオロビニルエーテル、パーフルオロプロピルバーフルオロビニルエーテルなどが挙げられる。

本発明においては、上記のモノマー成分に加えて、クロロトリフルオロエチレン、ベンタフルオロプロパン、トリフルオロエチレン、フッ化ビニル、ヘキサフルオロイソブテンなどの、臭素を含むパーフルオロプロピルバーフルオロビニルエーテルと共に重合可能な炭素数2～8の含フッ素モノマーが1種または2種以上共重合成分として含まれていてもよい。

またパーフルオロプロピルバーフルオロビニルエーテルと共に重合可能な炭素数2～8の含フッ素モノマーとして、上記のモノマーとともに含フッ素ジエンモノマーを用いることもでき、この場合には加工性(押出し性、混練性)に優れた含フッ素重合体が得られる。

このような含フッ素ジエンモノマーとしては、パーフルオロー-1, 3-ブタジエン、パーフルオロー-1, 4-ペンタジエン、1, 1, 2-トリフルオロー-1, 3-ブタジエン、1, 1, 2-トリフルオロー-1, 4-ペンタジエン、1, 1, 2, 3, 3-ペンタフルオロー-1, 4-ペンタジエン、パーフルオロー-1, 7-オクタジエン、パーフルオロジビニルエーテル、パーフルオロビニル

パーフルオロアリルエーテル、ビニルバーフルオロアリルエーテル、パーフルオロビニルアリルエーテルなどが用いられる。

これら含フッ素ジエンモノマーの使用量は、含フッ素モノマーに対して約1モル%以下とすることが望ましい。これより多い場合には、得られる含フッ素重合体のゲル化が著しくなり、加工性(流動特性)および得られる含フッ素重合体の伸びが低下するため好ましくない。

10 本発明では、

- (1) フッ化ビニリデンと、
- (2) 炭素数2～8のパーフルオロアルキレンと、
- (3) 炭素数1～3のパーフルオロアルキル基を有するパーフルオロアルキルバーフルオロビニ

15 エーテルとを共重合させて架橋構造形成可能な共重合体を製造するに際し、

上記(1)～(3)のモノマー成分と共に、

- (4) 3-ブロモバーフルオロプロピルバーフルオロビニルエーテル(3-BPVE)または2-ブロモバーフルオロプロピルバーフルオロビニルエーテル(2-BPVE)を、共重合体中における該ブロモバーフルオロプロピルバーフルオロビニルエーテルとを共重合して含フッ素重合体を得ているが、場合によつては、上記の各モノマーと共に重合しうるフッ素を含有しないオレフィン系モノマーたとえばエチレン、プロピレンなどを共重合させることもできる。

本発明に係る含フッ素重合体では、該重合体中には、3-ブロモバーフルオロプロピルバーフ

30 オロビニルエーテルまたは2-ブロモバーフルオロプロピルバーフルオロビニルエーテルから生ずる単位は0.01～5モル%好ましくは0.01～2.0モル%であることが望ましい。もしこの単位が5モル%を超えて存在すると、重合時の安定性が悪くなり、また加工性が悪くなり、最終的に得られる加硫物のゴム弾性(伸び)および耐熱性などが劣つてくるようになるため好ましくない。

本発明において含フッ素重合体を製造するには、ラジカル発生源の存在下で、3-ブロモバーフルオロプロピルバーフルオロビニルエーテルまたは2-ブロモバーフルオロプロピルバーフルオロビニルエーテルと、このビニルエーテルと共重合可能

- (1) フッ化ビニリデンと、

- (2) 炭素数2～8のパーカロアルキレンと、
 (3) 炭素数1～3のパーカロアルキル基を有するパーカロアルキルパーカロビニルエーテルとを、溶液重合または乳化重合の形態で、従来公知の方法によつて重合させねばよい。

重合温度は、ラジカル反応が進行し、生成ポリマーの解重合が起らない範囲であれば特に制限はないが、通常-30～150°Cの範囲である。また重合圧力は、特に制限なく目的の重合速度および重合度に応じて広範な圧力を採用しうるが、通常1～100kg/cm²の範囲である。

本発明において溶液重合により含フッ素重合体を得ようとする場合には、たとえば有機過酸化物、含フッ素有機過酸化物、有機アゾ化合物、含フッ素有機アゾ化合物などを重合開始剤として用い、パーカロ(1,2-ジメチルシクロブタン)、パーカロ(1,2-ジクロロエタン)、パーカロ(1,2,2-トリクロロエタン)、パーカロシクロヘキサン、パーカロトリブチルアミン、α,ω-ジハイドロパーカロボリメチレン、パーカロ(メトキシポリエトキシエタン)、パーカロオシロシクロブタン、tert-ブタノールなどの連鎖移動性の少ない重合溶媒中にて重合反応が実施される。

また乳化重合により含フッ素重合体を得ようとする場合には、重合開始剤として、たとえば過硫酸塩、過酸化水素、過塩素酸塩などの無機過酸化物、tert-ブチルハイドロパーカロキシド、ジサクシニルパーカロキシドなどの有機過酸化物などの水溶性重合開始剤が用いられる。また、該無機過酸化物は亞硫酸塩、次亜硫酸塩、アスコルビン酸などの還元剤と併用してレドックス系として用いてもよい。得られる含フッ素重合体の分子量を調節するため、メタノール、エタノール、イソペンタン、酢酸エチル、マロン酸ジエチル、四塩化炭素などの連鎖移動剤を必要に応じて用いることもできる。また、重合液中のポリマー粒子の安定分散、ポリマー濃度アップあるいは重合槽へのポリマーの付着防止などの目的で、含フッ素カルボン酸塩あるいは含フッ素スルホン酸塩などの乳化剤が用いられるが、生成ポリマーが適度の界面活性効果を有する場合にはこれらの乳化剤は必ずしも用いなくてもよい。

次に上記のようにして得られる含フッ素重合体の用途の一例について説明すると、この含フッ素重合体は有機過酸化物によつて架橋硬化させることができあり、この含フッ素重合体と有機過酸化物とから硬化可能な含フッ素重合体組成物が得られる。

以下この硬化可能な含フッ素重合体組成物について説明する。

このような含フッ素重合体組成物は、[A] 上記のように含フッ素重合体と、[B] 上記重合体に対して0.1～10重量%の有機過酸化物とを含んで構成されている。

より詳しく説明すると、上記のような含フッ素重合体は、従来公知の種々の加硫方法、たとえば、有機過酸化物を用いるバーオキシド加硫法、ポリアミン化合物を用いるポリアミン加硫法、ポリヒドロキシ化合物を用いるポリオール加硫法などで、架橋硬化させることができる。これらの中で、バーオキシド加硫法は、硬化した含フッ素重合体が機械的強度に優れ、かつ架橋点の構造が安定な炭素-炭素結合となるため、耐熱性、耐薬品性、耐溶剤性などに優れることから特に好ましい。また、化学線、電子線によつても硬化可能である。

このバーオキシド加硫法では、用いられる有機過酸化物としては加硫条件下でバーオキシラジカルを発生するものであればよく、たとえば2,5-ジメチル-2,5-ビス(tert-ブチルバーオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ビス(tert-ブチルバーオキシ)ヘキサン-3、ベンゾイルバーオキシド、ビス(2,4-ジクロロベンゾイル)バーオキシド、ジククミルバーオキシド、ジ-tert-ブチルバーオキシド、tert-ブチルクミルバーオキシド、tert-ブチルバーオキシベンゼン、1,1-ビス(tert-ブチルバーオキシ)-3,5,5-トリメチルシクロヘキサン、2,5-ジメチルヘキサン-2,5-ジヒドロキシバーオキシド、α,α'-ビス(tert-ブチルバーオキシ)-p-ジイソプロピルベンゼン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ベンゾイルバーオキシ)ヘキサン、tert-ブチルバーオキシイソプロピルカーボネートなどが使用される。

バーオキシド加硫法では通常共架橋剤として多官能性不飽和化合物がより優れた加硫特性、機械

的強度、圧縮永久歪を得る目的で併用される。このような共架橋剤としては、たとえばトリアリルイソシアヌレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルトリメリテート、N, N'-m-フエニレンビスマレイミド、ジアリルフタレート、トリス(ジアリルアミン)-s-トリアジン、亜磷酸トリアリル、1, 2-ボリブタジエン、エチレンジアクリレート、ジェチレングリコールジアクリレートなどが用いられる。

有機過酸化物および共架橋剤の使用量は、通常、含フッ素重合体100重量部当り、有機過酸化物は約0.1~10重量部、好ましくは約0.5~5重量部、共架橋剤は約0.1~10重量部、好ましくは約0.5~5重量部の割合であることが望ましい。

また、目的によつては、架橋助剤として2価金属の酸化物または水酸化物、たとえばカルシウム、マグネシウム、鉛、亜鉛などの酸化物または水酸化物を用いることもできる。これらは受酸剤として作用するが目的によつては特に用いなくてもよい。使用する場合には、含フッ素重合体100重量部当り15重量部以下で使用されることが望ましい。

また、加硫系各成分は、そのまま配合し混練してもよいし、またカーボンブラック、シリカ、クレー、タルク、けいそう土、硫酸バリウムなどで希釈分散したり、含フッ素重合体とのマスター・バッチ分散物として使用してもよい。またさらに、上記配合剤に加えて、従来公知の充填剤、補強剤、可塑剤、滑剤、加工助剤、顔料などを適宜配合することができる。また、本発明の含フッ素重合体はバーオキシド架橋性を有する他の物質、たとえばシリコーンオイル、シリコーンゴム、フルオロシリコーンゴム、フルオロホスフアゼンゴム、エチレン/酢酸ビニル共重合体、エチレン/アクリル酸エステル共重合体、エチレン/プロピレンゴム、アクリロニトリル/ブタジエンゴム、アクリル酸エステルゴムなどとブレンド共架橋することもできる。

加硫は、一般に含フッ素重合体に前記加硫系各成分ならびに前記したような各種の添加剤をロール混合、ニーダー混合、バンパリー混合、溶液混合など一般に用いられる混合法によつて混合した後、加熱することによつて行われる。一般には、一次加硫は約100~250°C温度で約1~120分間程

度、また二次加硫は約150~300°Cの温度で0~30時間程度加熱して行われる。

本発明によつて得られる含フッ素重合体は加工性に優れるとともにバーオキシド加硫における加硫特性、加硫物性(機械的強度、伸び、耐熱性、圧縮永久歪など)の点でも大幅に改善されているので、前記のごとき諸用途にいづれも有効に使用することができる。

発明の効果

本発明によつて製造される含フッ素重合体は、有機過酸化物によつて架橋すると、伸び、引張強度、圧縮永久歪などの物性面で極めて優れた架橋フッ素重合体が得られる。また本発明に係る含フッ素重合体の製造方法では、共重合性の良好なモノマーを用いているため、製造工程の効率化および簡素化を図ることができる。

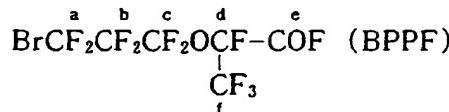
以下本発明を実施例により説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

参考例 1

3-ブロモバーフルオロプロピルバーフルオロビニルエーテルの製造

3-ブロモバーフルオロプロピオニルフロライド272g (1.2mol) (以下3-BPFと略記する)と、テトラメチル尿素24g (0.21mol) (以下TMUと略記する)と、ジグライム100mlとをオートクレーブに仕込み、攪拌しながら40°Cでヘキサフルオロプロベンオキシド(HFPO) 166g (1.0mol)を分添した。生成物を上下層に分離させ、下層を分離した。

この下層を蒸留して、3-ブロモバーフルオロプロポキシプロピオン酸フロライド(BPPF)を得た。

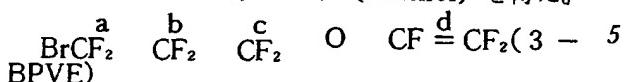


このBPPFのF-NMRをCF₃COOHを外部標準として用いて測定した。

F-NMR a : -120ppm b : 55ppm
c : 5ppm d : 56ppm
e : -97ppm f : 4ppm

このようにして得たBPPF39.3g (0.1mol)を、Na₂CO₃42.4g (0.4mol)、ジグライム200mlの80~90°Cのスラリー中に滴下し、そののち150

°Cまで昇温し、減圧下で留分を取り出した。留出物は2層に分離し、その下層を分散して、3-ブロモバーフルオロプロピルバーフルオロビニルエーテル(3-BPVE) 17.0g (0.05mol)を得た。



このBPVEのF-NMRをBPPEと同様にして測定した。

F-NMR a : -11.5ppm

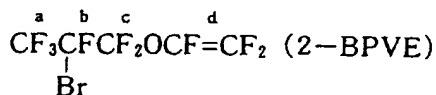
b : 53.5ppm

c : 6ppm

参考例 2

2-ブロモバーフルオロプロピルバーフルオロビニルエーテルの製造

参考例1において、3-ブロモバーフルオロプロピオニルフロライド(3-BPF)の代わりに、2-ブロモバーフルオロプロピオニルフロライド(2-BPF)を用いた以外は、参考例1と同様にして、2-ブロモバーフルオロプロピルバーフルオロビニルエーテル(2-BPVE)を製造した。



F-NMR a : 6ppm d : 42, 51, 63.5ppm

b : 28ppm

c : 8.5ppm

実施例 1

内容積3ℓのオートクレーブ中に、脱イオン水1500mL、アセトン5g、バーフルオロオクタン酸アンモニウム7.5gを入れ、水酸化ナトリウムで系内のpHを約10に調整し、これに過硫酸アンモニウム1gを溶解した。そのち系内をN₂で充分に置換し、オートクレーブを充分に冷却した後、テトラフルオロエチレン110g、バーフルオロメチルバーフルオロビニルエーテル(EMVE)91.5g、フツ化ビニリデン247.5g、3-BPVE18.0gを仕込み、攪拌下80°Cで重合を行なつた。24時間後、オートクレーブを冷却し、残ガスを放出して重合を停止した。

得られた水性乳濁液を飽和食塩水で塩析し、得られた固体物を水洗したところ、406gのゴム状重合物が得られた。収率は87%であつた。

このゴム状重合体を分析したところ、フツ化ビニリデン/テトラフルオロエチレン(VDF)(TFE)/FMVE=68/21/11(モル比)

またこのゴム状重合物の臭素含有量は0.62重量%であつた。

実施例 2

内容積3ℓのオートクレーブ中に、脱イオン水1500mL、アセトン5g、バーフルオロオクタン酸アンモニウム7.5gを入れ、水酸化ナトリウムで系内のpHを約10に調整し、これに過硫酸アンモニウム1gを溶解した。そのち系内をN₂で充分に置換し、オートクレーブを充分に冷却した後、

15 テトラフルオロエチレン110g、バーフルオロメチルバーフルオロビニルエーテル(EMVE)146.3g、フツ化ビニリデン247.5g、2-BPVE18.0gを仕込み、攪拌下80°Cで重合を行なつた。24時間後、オートクレーブを冷却し、残ガスを放出して重合を停止した。

得られた水性乳濁液を飽和食塩水で塩析し、得られた固体物を水洗したところ、393gのゴム状重合物が得られた。収率は82%であつた。

このゴム状重合体を分析したところ、フツ化ビニリデン/テトラフルオロエチレン(VDF)(TFE)/FMVE=70/19/11(モル比)

またこのゴム状重合物の臭素含有量は0.53重量%であつた。

実施例 3

内容積3ℓのオートクレーブ中に、脱イオン水1500mL、アセトン5g、バーフルオロオクタン酸アンモニウム7.5gを入れ、水酸化ナトリウムで系内のpHを約10に調整し、これに過硫酸アンモニウム1gを溶解した。そのち系内をN₂で充分に置換し、オートクレーブを充分に冷却した後、テトラフルオロエチレン110g、バーフルオロメチルバーフルオロビニルエーテル(EPVE)146.3g、フツ化ビニリデン247.5g、3-BPVE18.0gを仕込み、攪拌下80°Cで重合を行なつた。24時間後、オートクレーブを冷却し、残ガスを放出して重合を停止した。

得られた水性乳濁液を飽和食塩水で塩析し、得

られた固体物を水洗したところ、402gのゴム状重合物が得られた。収率は77%であつた。

このゴム状重合体を分析したところ、
フッ化ビニリデン／テトラフルオロエチレン
(VDF) (TFE)
/FPVE=72/19/9
(モル比)

またこのゴム状重合物の臭素含有量は0.34重量%であつた。

実施例 4

内容積3ℓのオートクレーブ中に、脱イオン水1500mL、アセトン5g、バーフルオロオクタン酸アンモニウム7.5gを入れ、水酸化ナトリウムで系内のpHを約10に調製し、これに過硫酸アンモニウム1gを溶解した。そののち系内をN₂で充分に置換し、オートクレーブを充分に冷却した後、テトラフルオロエチレン55g、バーフルオロメチルバーフルオロビニルエーテル(FMVE)183g、フッ化ビニリデン247.5g、3-BPVE18.0gを仕込み、攪拌下80℃で重合を行なつた。24時間後、オートクレーブを冷却し、残ガスを放出して重合を停止した。

得られた水性乳濁液を飽和食塩水で塩析し、得られた固体物を水洗したところ、428gのゴム状重合物が得られた。収率は85%であつた。

このゴム状重合物を分析したところ、
フッ化ビニリデン／テトラフルオロエチレン
(VDF) (TFE)
/FMVE=67/12/21
(モル比)

またこのゴム状重合物の臭素含有量は0.47重量%であつた。

比較例 1

内容積3ℓのオートクレーブ中に、脱イオン水1500mL、アセトン5g、バーフルオロオクタン酸アンモニウム7.5gを入れ、水酸化ナトリウムで系内のpHを約10に調製し、これに過硫酸アンモニウム1gを溶解した。そののち系内をN₂で充分に置換し、オートクレーブを充分に冷却した後、テトラフルオロエチレン110g、バーフルオロブロピルバーフルオロビニルエーテル(EPVE)146.3g、フッ化ビニリデン247.5g、プロモテトラフルオロブチレン11.3gを仕込み、攪拌下80℃で重合を行なつた。24時間後、オートクレーブを冷却し、残ガスを放出して重合を停止した。

冷却し、残ガスを放出して重合を停止した。

得られた水性乳濁液を飽和食塩水で塩析し、得られた固体物を水洗したところ、364gのゴム状重合物が得られた。収率は87%であつた。

5 このゴム状重合物を分析したところ、
フッ化ビニリデン／テトラフルオロエチレン
(VDF) (TFE)
/FPVE=68/23/9
(モル比)

10 またこのゴム状重合物の臭素含有量は0.26重量%であつた。

比較例 2

内容積3ℓのオートクレーブ中に、脱イオン水1500mL、アセトン5g、バーフルオロオクタン酸

15 アンモニウム7.5gを入れ、水酸化ナトリウムで系内のpHを約10に調製し、これに過酸アンモニウム1gを溶解した。そののち系内をN₂で充分に置換し、オートクレーブを充分に冷却した後、テトラフルオロエチレン110g、バーフルオロプロ

20 ピルバーフルオロビニルエーテル(EPVE)146.3g、フッ化ビニリデン247.5g、プロモテトラフルオロブチレン11.3gを仕込み、攪拌下80℃で重合を行なつた。24時間後、オートクレーブを冷却し、残ガスを放出して重合を停止した。

25 得られた水性乳濁液を飽和食塩水で塩析し、得られた固体物を水洗したところ、319gのゴム状重合物が得られた。収率は62%であつた。

このゴム状重合物を分析したところ、
フッ化ビニリデン／テトラフルオロエチレン
(VDF) (TFE)
/FPVE=65/24/11
(モル比)

またこのゴム状重合物の臭素含有量は0.31重量%であつた。

比較例 3

内容積3ℓのオートクレーブ中に、脱イオン水1500mL、アセトン5g、バーフルオロオクタン酸アンモニウム7.5gを入れ、水酸化ナトリウムで系内のpHを約10に調製し、これに過硫酸アンモニ

40 ウム1gを溶解した。そののち系内をN₂で充分に置換し、オートクレーブを充分に冷却した後、テトラフルオロエチレン110g、バーフルオロブロピルバーフルオロビニルエーテル(EPVE)91.5g、フッ化ビニリデン247.5g、ヨードバー

フルオロエチルバーフルオロビニルエーテル (IEVE、化学式 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{I}$) 17.8gを仕込み、攪拌下80°Cで重合を行なつた。24時間後、オートクレープを冷却し、残ガスを放出して重合を停止した。

得られた水性乳濁液を飽和食塩水で塩析し、得られた固体物を水洗したところ、203gのゴム状重合物が得られた。収率は39%であつた。

このゴム状重合物を分析したところ、

フッ化ビニリデン／テトラフルオロエチレン
(VDF) (TFE)
／FPVE=67/21/12
(モル比)

またこのゴム状重合物のヨウ素含有量は0.75重量%であつた。

比較例 4

内容積3ℓのオートクレープ中に、脱イオン水1500ml、アセトン5g、バーフルオロオクタン酸アンモニウム7.5gを入れ、水酸化ナトリウムで系内のPHを約10に調製し、これに過硫酸アンモニウム1gを溶解した。その後系内をN₂で充分

に置換し、オートクレープを充分に冷却した後、テトラフルオロエチレン110g、バーフルオロブロビルバーフルオロビニルエーテル (EPVE) 146.3g、フッ化ビニリデン247.5g、プロモバ-

5 フルオロエチルバーフルオロビニルエーテル (BEVE、化学式 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{Br}$) 18.0gを仕込み、攪拌下80°Cで重合を行なつた。24時間後、オートクレープを冷却し、残ガスを放出して重合を停止した。

10 得られた水性乳濁液を飽和食塩水で塩析し、得られた固体物を水洗したところ、422gのゴム状重合物が得られた。収率は81%であつた。

このゴム状重合体を分析したところ、
フッ化ビニリデン／テトラフルオロエチレン
(VDF) (TFE)
／FPVE=71/21/8
(モル比)

またこのゴム状重合物の臭素含有量は0.60重量%であつた。

20 以上をまとめて表1に示す。

表 1

	フッ化ビニリデン(g)	テトラフルオロエチレン(g)	ビニルエーテル(g)	BrまたはI含有モノマー(g)	ゴム状重合体収量(g)	ゴム状重合物の組成	臭素含量またはヨウ素含量(重量%)
実施例 1	247.5	110	FPVE 91.5	3-BPVE 18.0	406	68/21/11	0.62
実施例 2	247.5	110	FPVE	2-BPVE 91.5	393	70/19/11	0.53
				18.0	(82%)		
実施例 3	247.5	110	FPVE	3-BPVE 146.3	402	72/19/9	0.34
				18.0 (77%)			
実施例 4	247.5	55	FPVE	3-BPVE 183	428	67/12/21	0.47
				18.0 (85%)			
比較例 1	247.5	110	FPVE	BTFE 146.3	364	68/23/9	0.26
				8.9 (71%)			
比較例 2	247.5	110	FPVE	BTFB 146.3	319	65/24/11	0.31
				11.3 (62%)			
比較例 3	247.5	110	FPVE	IEVE 146.3	203	67/21/12	0.75
				17.8 (39%)			

	フッ化ビニリデン(g)	テトラフルオロエチレン(g)	ビニルエーテル(g)	BrまたはI含有モノマー(g)	ゴム状重合体収量(g)	ゴム状重合物の組成	臭素含量またはヨウ素含量(重量%)
比較例 4	247.5	110	FPVE	BEVE	422	71/21/8	0.60
			146.3	15.2	(81%)		

また上記の実施例1～4および比較例1～4で得られたゴム状重合体の粘度 $\eta_{sp/c}$ を、該重合体をメチルエチルケトンに30°Cで0.25g/25mlの量で溶解させてウベローデ型粘度計を用いて測定した。

さらに、各重合体のメチルエチルケトンに対する溶解性を調べた。

結果を表2に示す。

表 2

	$\eta_{sp/c}$	溶解性
実施例 1	0.89	○
2	0.81	○
3	0.76	○
4	0.71	○
比較例 1	0.32	×
2	0.39	×
3	0.21	×
4	0.48	○

○：完全溶解

×：一部不溶分あり

実施例 5

実施例1で得られたゴム状の含フッ素重合体100重量部に対して、MT-カーボン20重量部、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルバーオキシ)ヘキサン1.5重量部、トリアリルイソシアヌレート4重量部を配合し、ロール混練し、硬化可能な含フッ素重合体組成物を調製した。

次いでこの組成物を160°Cで10分間プレス加硫した後、180°Cで4時間オーブンで加熱して加硫させ、シート状およびO-リング状の加硫物を得た。

各加硫物の物性をJIS K-6301に従つて測定した。圧縮永久歪は、線径3.5mm P-24 O-リング

を25%圧縮(200°Cで70時間)して測定した。

加工性は、2本ロール上での充填材等の混練状況を肉眼で判断した評価した。

また引張強度変化率は、加硫ゴムを230°C×70時間高熱オーブン中で老化させた後、JIS K-6301に従つて引張温度を測定し、老化前後の破断強度の変化率として求めた値である。

15 結果を表3に示す。

実施例 6

実施例2で得られたゴム状の含フッ素重合体を用いた以外は、実施例5と同様にして加硫物の物性を測定した。

20 結果を表3に示す。

実施例 7

実施例3で得られたゴム状の含フッ素重合体を用いた以外は、実施例5と同様にして加硫物の物性を測定した。

25 結果を表3に示す。

実施例 8

実施例4で得られたゴム状の含フッ素重合体を用いた以外は、実施例5と同様にして加硫物の物性を測定した。

30 結果を表3に示す。

比較例 5

比較例1で得られたゴム状の含フッ素重合体を用いた以外は、実施例5と同様にして加硫物の物性を測定した。

35 結果を表3に示す。

比較例 6

比較例2で得られたゴム状の含フッ素重合体を用いた以外は、実施例5と同様にして加硫物の物性を測定した。

40 結果を表3に示す。

比較例 7

比較例3で得られたゴム状の含フッ素重合体を用いた以外は、実施例5と同様にして加硫物の物性を測定した。

結果を表 3 に示す。

比較例 8

比較例 4 で得られたゴム状の含フッ素重合体を

用いた以外は、実施例 5 と同様にして加硫物の物性を測定した。

結果を表 3 に示す。

表 3

	硬度 (JIS A)	100 % モ ジュラス	引張強度	伸び	圧縮永久 歪	加工性	引張強度 変化率
実施例 5	65	60	157	262	31	良好	-11
実施例 6	68	54	135	207	34	良好	-15
実施例 7	67	51	148	230	32	良好	-13
実施例 8	65	57	138	210	32	良好	-12
比較例 5	65	—	42	90	100以上	良好	-35
比較例 6	発泡しシート作成できず						
比較例 7	75	—	40	45	100以上	良好	-59
比較例 8	65	68	127	172	42	良好	-20